

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①1 **DE 3836370 A1**

②1 Aktenzeichen: P 38 36 370.4
②2 Anmeldetag: 26. 10. 88
④3 Offenlegungstag: 17. 5. 90

⑤1 Int. Cl. 5:
C08 G 63/91

C 08 G 65/32
C 08 G 65/48
C 08 G 63/90
C 08 G 65/30
C 09 D 167/07
C 09 D 171/00
B 05 D 7/08
B 05 D 7/26
B 05 D 3/06
D 21 H 19/16
// C08J 3/28
(C08J 3/24,
C08L 67:07)

DE 3836370 A1

⑦1 Anmelder:
BASF Lacke + Farben AG, 4400 Münster, DE

⑦2 Erfinder:
Hintze, Horst, Dr., 4400 Münster, DE; Dangschat,
Manfred, 4406 Drensteinfurt, DE; Sadlowski, Jürgen,
Dr.; Depping, Karl-Dieter, 4400 Münster, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zum Beschichten von Holz, Holzwerkstoffen und Papier

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Holz, Holzwerkstoffen und Papier, bei dem eine strahlenhärtbare Überzugsmasse aufgebracht und mittels UV- oder Elektronenstrahlen gehärtet wird.

Als filmbildende Komponente werden in den Überzugsmassen Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate eingesetzt, die herstellbar sind, indem Polyester bzw. Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül tragen und zahlenmittlere Molekulargewichte zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol-%, bezogen auf die OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure säurekatalysiert unter azeotroper Entfernung des Reaktionswassers verestert werden. Nach Neutralisation des Veresterungskatalysators wird die restliche Acryl- bzw. Methacrylsäure mit einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung umgesetzt. Danach wird das Schleppmittel zusammen mit restlicher Acryl- oder Methacrylsäure abdestilliert.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem das Verfahren zur Herstellung der Polyester(meth)acrylate sowie die Verwendung dieser Polyester(meth)acrylate in strahlenhärtbaren Überzugsmassen.

DE 3836370 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Holz, Holzwerkstoffen und Papier, bei dem

- 5 A) eine strahlenhärtbare Überzugsmasse, die als filmbildende Komponente Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate sowie ggf. copolymerisierbare Verbindungen, Photoinitiatoren, ggf. zusammen mit einem Synergisten, ggf. Lösemittel sowie ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, aufgebracht wird und
B) die Überzugsmasse mittels UV- oder Elektronenstrahlen gehärtet wird.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der Polyesteracrylate bzw. Polyestermethacrylate sowie die Verwendung der (Meth)Acrylsäureester zur Herstellung strahlenhärtbarer Überzugsmassen, insbesondere für die Beschichtung von Holz, Holzwerkstoffen und Papier.

Die Beschichtung von Holz, Holzwerkstoffen und Papier mit strahlenhärtbaren Überzugsmassen auf der Basis von Polyester(meth)acrylaten ist bereits bekannt.

15 Allerdings weisen herkömmliche Lacksysteme auf der Basis von (Meth)Acrylsäureestern hydroxyfunktionaler Polyester — wie sie z.B. von C.B. Rybny et al., Journal of Paint Technology 46 (596), 60 (1974) beschrieben sind — den entscheidenden Nachteil einer nur unzureichenden Haftung des gehärteten Lackfilms auf dem Holz, Holzwerkstoff bzw. Papier auf.

20 Weiterhin sind Holzlacke auf der Basis von Epoxiesteracrylaten bekannt (vgl. z.B. W.J. Morris: Comparison of Acrylated Oligomers in Wood Finishes, J. Coat. Techn. 56 (715), 49 — 56 (1984) und G.W. Gruber in: S.P. Pappas, UV Curing: Science and Technology, Technology Marketing Corporation, Stamford, USA, 1978, Seiten 172 — 184), die zwar gute Haftungseigenschaften aufweisen, aber den Nachteil höherer Rohstoffkosten und insbesondere den Nachteil einer hohen Sprödigkeit der Lackfilme aufweisen.

25 Weitere Probleme bei der Beschichtung von Holz mit Überzugsmassen auf Basis von Polyester(meth)acrylaten treten bei der Herstellung der (Meth)Acrylsäureester auf. Schwierigkeiten bereitet die Entfernung nicht umgesetzter Acrylsäure aus dem Reaktionsgemisch. Hierzu sind beispielsweise komplizierte Waschvorgänge notwendig, wie sie z.B. in der DE-AS 20 03 579 beschrieben sind. Eine andere Möglichkeit besteht darin, wie in der EP-B 2 866 beschrieben, (Meth)acrylsäurereste durch eine Vakuumdestillation zu entfernen.

30 Daneben besteht gemäß der Lehre der EP-A 54 105 die Möglichkeit, nach dem Veresterungsschritt und Entfernen des Schleppmittels die restliche Acrylsäure mit einer der Säuremenge äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung von Triphenylphosphin als Katalysator umzusetzen. Da bei diesem Verfahren aber die Acrylsäure zum einen im Unterschuß eingesetzt (maximal 90 Mol-%, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesters) und zum anderen auch nur teilweise in dieser ersten Stufe umgesetzt wird, müssen Polyesterpolyole mit einer sehr hohen Zahl an Hydroxylgruppen eingesetzt werden, wodurch hohe Viskositäten sowohl des Ausgangspolyesters als auch des daraus hergestellten Polyesteracrylates resultieren. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die erste Veresterungsstufe zuerst nur unter Rückfluß durchgeführt wird, wodurch lange Reaktionszeiten bei nur mäßigen Umsätzen (Rückreaktion) bedingt werden.

35 Aus der DE-OS 33 16 593 ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern bekannt, bei dem zunächst hydroxylgruppenhaltige Polyester oder Polyether mit einem 1,0- bis 1,5fachen Überschuß an (Meth)acrylsäure bis zu hohen Umsätzen (> 85%) unter azeotroper Entfernung des Reaktionswassers und Säurekatalyse bei erhöhter Temperatur verestert werden. Anschließend wird das Schleppmittel destillativ entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche (Meth)acrylsäure mit einer äquivalenten Menge einer Epoxidverbindung in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist insbesondere der hohe (Meth)acrylsäureverlust bei der Entfernung des Schleppmittels im unmittelbaren Anschluß an die Veresterungsreaktion. So können bei einer Temperatur von 120°C bis zu 35 Gew.-% der eingesetzten Acrylsäure zusammen mit dem Schleppmittel aus dem Reaktor gelangen und stehen für die Umsetzung mit der Epoxidverbindung nicht mehr zur Verfügung. Gleichzeitig beinhaltet der hohe Acrylsäureaustrag aus dem Reaktor die erhöhte Gefahr einer unerwünschten Polymerisation der Acrylsäure in der Dampfphase bzw. im Brüdensystem und erfordert eine aufwendige Entsorgung des mit (Meth-)Acrylsäure verunreinigten Schleppmittels.

40 Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Beschichtung von Holz, Holzwerkstoffen und Papier zur Verfügung zu stellen, bei dem die erhaltenen, gehärteten Lackfilme insbesondere eine sehr gute Haftung auf dem Holz bzw. Holzwerkstoff oder Papier aufweisen. Weiterhin sollten die resultierenden Lackfilme eine möglichst geringe Sprödigkeit aufweisen sowie ein gutes Füllvermögen, gute Schleifbarkeit, geringe Polierempfindlichkeit und geringe Porenvergrauung zeigen.

45 Weiterhin sollten bei der Herstellung der als filmbildenden Komponente in den Überzugsmassen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Polyester(meth)acrylate die oben genannten technologischen und wirtschaftlichen Nachteile vermieden werden. So sollten insbesondere die Edukte besser ausgenutzt werden, die Reaktionszeiten kurz sein und die Umweltbelastung durch abdestillierte Acrylsäure im Vergleich zu den herkömmlichen Herstellungsverfahren reduziert sein.

50 Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zum Beschichten von Holz, Holzwerkstoffen und Papier gelöst, bei dem

- 65 A) eine strahlenhärtbare Überzugsmasse, die als filmbildende Komponente Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate sowie gegebenenfalls copolymerisierbare Verbindungen, Photoinitiatoren, ggf. zusammen mit einem Synergisten, gegebenenfalls Lösemittel sowie gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, aufgebracht wird und

B) die Überzugsmasse mittels UV- oder Elektronenstrahlen gehärtet wird,

und das dadurch gekennzeichnet ist, daß die als filmbildende Komponente eingesetzten Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate herstellbar sind, indem

- I) a) gesättigte, ggf. Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether, die jeweils mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit
- b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein Azeotrop bildet, unter azeotroper Entfernung des anfallenden Kondensationswassers bei erhöhter Temperatur verestert worden sind, wobei die Menge an eingesetzter Acryl- und/oder Methacrylsäure so gewählt wird, daß das Äquivalentverhältnis OH-Gruppen zu COOH-Gruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,5, bevorzugt zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,1, liegt
- II) danach der Veresterungskatalysator neutralisiert worden ist,
- III) die restliche Acryl- und/oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl des Reaktionsgemisches aus (II) äquivalenten Menge
- c) einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül bis zu einer Säurezahl ≤ 2 mg KOH/g der Reaktionsmischung umgesetzt worden ist und
- IV) mit der destillativen Entfernung des als Schleppmittel eingesetzten Kohlenwasserstoffs begonnen wurde, sobald die Reaktionsmischung der Stufe III eine Säurezahl zwischen 15 und 5 mg KOH/g, bevorzugt 10 mg KOH/g, aufwies.

Die durch die Erfindung erreichten Vorteile sind im wesentlichen darin zu sehen, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Lackfilme insbesondere eine sehr gute Haftung auf dem Substrat (Holz, Holzwerkstoffe, Papier) und eine gute Elastizität aufweisen. Es war bei der großen Zahl von bekannten Verfahren für die Herstellung von Polyesteracrylaten und -methacrylaten überraschend und in keinsten Weise vorhersehbar, daß gerade die nach diesem speziellen, neuen Verfahren hergestellten Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate beim Einsatz als filmbildende Komponente in strahlenhärtbaren Überzugsmassen für die Beschichtung von Holz, Holzwerkstoffen und Papier zu Überzügen mit derartig hervorragenden Eigenschaften führen.

Ein weiterer Vorteil bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Polyester(meth)acrylate besteht darin, daß im Vergleich zu den Verfahren des Standes der Technik deutlich weniger Acrylsäure zusammen mit dem Schleppmittel abdestilliert und entsorgt werden muß. Somit resultiert eine höhere Ausnutzung der eingesetzten Acrylsäure, und auch die Probleme aufgrund einsetzender Polymerisation der Acrylsäure in der Dampfphase bzw. im Brüdensystem wurden beseitigt. Weiterhin gewährleistet das erfindungsgemäße Verfahren einen hohen Umsatz der (Meth)acrylsäure mit dem Polyester oder Polyether in kurzen Reaktionszeiten, ohne daß Polyesterpolyole bzw. Polyetherpolyole mit einer sehr hohen Zahl an Hydroxylgruppen eingesetzt werden müssen. Schließlich zeichnen sich die so hergestellten Polyesteracrylate durch eine niedrige Viskosität aus.

Im folgenden wird nun das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

Zunächst wird eine strahlenhärtbare Überzugsmasse, die als filmbildende Komponente Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate enthält, aufgebracht. Zur Herstellung dieser Polyester(meth)acrylate sowie zu den hierbei eingesetzten Komponenten wird folgendes ausgeführt:

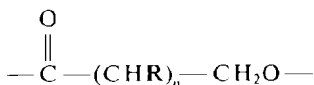
Als hydroxylgruppenhaltige Komponente a werden in der 1. Stufe gesättigte, ggf. Ethergruppen enthaltende Polyester bzw. Polyether eingesetzt, die mindestens zwei freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und zahlenmittlere Molekulargewichte (M_n) zwischen 400 und 4000, bevorzugt zwischen 450 und 2000, aufweisen.

Derartige hydroxylgruppenhaltige Polyester können durch Veresterung von Dicarbonsäuren mit Diolen und Triolen nach gut bekannten Methoden (vgl. z.B. P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 58, 1877 (1936); und J. Am. Chem. Soc. 63, 3083 (1953)) hergestellt werden. Die Umsetzung kann dabei in Substanz oder in Gegenwart eines Schleppmittels durchgeführt werden. Neben dieser einstufigen Standardpolyveresterung können die Polyesterpolyole auch durch eine zweistufige Reaktionsführung hergestellt werden, indem zunächst ein linearer Polyester mit endständigen Carboxylgruppen hergestellt wird, der in der zweiten Stufe mit einer solchen Menge eines Polyols, bevorzugt Triol, umgesetzt wird, daß der Polyester die gewünschte Anzahl Hydroxylgruppen aufweist.

Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltigen Polyester (= Polyesterpolyole) sind dem Fachmann gut bekannt. So sind für diese Umsetzung geeignete Dicarbonsäuren, beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebazinsäure, deren Isomeren und deren veresterbaren Derivate, wie z.B. die Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren. Als Beispiele für geeignete Dirole seien Alkylenglykole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,2, Neopentylglykol, Hexandiol-1,6, 2-Methylpentandiol-1,5, 2-Ethylbutandiol-1,4 und Dimethylolcyclohexan genannt. Geeignete Triole sind z.B. Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan und Trimethylolbutan. Geeignete höherwertige Polyole sind z.B. Pentaerythrit, Di-(trimethylolpropan), Di-(pentaerythrit) und Sorbitol. Weitere, für die Herstellung der Polyester geeignete Di- bzw. Polyole sind die, durch Umsetzung der oben genannten Alkohole mit Ethylen- oder Propylenoxid erhältlichen alkoxilierten Derivate.

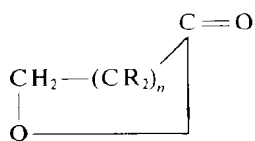
In dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar sind außerdem auch Polycaprolactondiole und -triole. Diese Produkte erhält man beispielsweise durch Umsetzung eines ϵ -Caprolactons mit einem Diol. Solche Produkte sind in der US-PS 31 69 945 beschrieben.

Die Polylactonpolyole, die man durch diese Umsetzung erhält, zeichnen sich durch die Gegenwart einer endständigen Hydroxylgruppe und durch wiederkehrende Polyesteranteile, die sich von dem Lacton ableiten, aus. Diese wiederkehrenden Molekülanteile können der Formel



entsprechen, in der n bevorzugt 4 bis 6 ist und der Substituent Wasserstoff, ein Alkylrest, ein Cycloalkylrest oder ein Alkoxyrest ist, wobei kein Substituent mehr als 12 Kohlenstoffatome enthält und die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Substituenten in dem Lactonring 12 nicht übersteigt.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann ein beliebiges Lacton oder eine beliebige Kombination von Lactonen sein, wobei dieses Lacton mindestens 6 Kohlenstoffatome in dem Ring enthalten sollte, zum Beispiel 6 bis 8 Kohlenstoffatome und wobei mindestens 2 Wasserstoffsubstituenten an dem Kohlenstoffatom vorhanden sein sollten, das an die Sauerstoffgruppe des Rings gebunden ist. Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden,



in der n und R die bereits angegebene Bedeutung haben. Die bei der Erfindung für die Herstellung der Polyesterdiole bevorzugten Lactone sind die Caprolactone, bei denen n den Wert 4 hat. Das am meisten bevorzugte Lacton ist das unsubstituierte ϵ -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R -Substituenten Wasserstoff sind. Dieses Lacton wird besonders bevorzugt, da es in großen Mengen zur Verfügung steht und Überzüge mit ausgezeichneten Eigenschaften ergibt. Außerdem können verschiedene andere Lactone einzeln oder in Kombination benutzt werden.

Beispiele von für die Umsetzung mit dem Lacton geeigneten aliphatischen Diolen sind die bereits oben für die Umsetzung mit den Carbonsäuren aufgeführten Diole.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren hydroxylgruppenhaltigen Polyether (= Polyetherpolyole) können durch Umsetzung von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid nach gut bekannten Methoden (vgl. z.B. Houben-Weyl, Band XIV, 2, Makromolekulare Stoffe II, (1963)) erhalten werden.

Einsetzbar sind auch die Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans oder Butylenoxids. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der als Komponente a eingesetzten Polyetherpolyole liegt zwischen 400 und 4000, bevorzugt zwischen 450 und 2000. Bevorzugt werden als Komponente a Polyester oder Polyether eingesetzt, die eine OH-Funktionalität zwischen 2 und 3,5 aufweisen.

Die beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Polyester bzw. Polyether werden im ersten Schritt des Herstellungsverfahrens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure (Komponente b) umgesetzt. Die Menge an eingesetzter (Meth)Acrylsäure wird dabei so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der Komponente a zu den COOH-Gruppen der Komponente b zwischen 1,0:1,0 und 1,0:1,5, bevorzugt 1,0:1,0 bis 1,0:1,1 und ganz besonders bevorzugt 1,0:1,0 beträgt. Die eingesetzte Menge an (Meth)Acrylsäure wird von mehreren Faktoren beeinflusst. So ist die Menge an Epoxidverbindungen, die benötigt wird, um die nach der Veresterung noch nicht umgesetzte (Meth)Acrylsäure zu binden, selbstverständlich um so größer, je größer der Überschuß an (Meth)Acrylsäure in bezug auf die OH-Gruppen der Komponente a ist. Je höher aber der Anteil an eingesetzter Epoxidverbindung ist, desto höher liegen einerseits die Rohstoffkosten und desto besser sind aber andererseits die anwendungstechnischen Eigenschaften der Polyesteracrylate in strahlenhärtbaren Überzugsmitteln. So ist beispielsweise die Haftung von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtungen auf dem Holz, Holzwerkstoff oder Papier um so besser, je höher der Epoxidaddukt-Anteil ist.

Die Veresterung der (Meth)Acrylsäure mit den OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers erfolgt in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators, wie z.B. Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure sowie in Gegenwart eines Schlepptittels zur Auskreinigung des anfallenden Reaktionswassers. Als Schlepptittel geeignet sind Kohlenwasserstoffe, die zwar mit dem Reaktionswasser, nicht aber mit den eingesetzten Rohstoffen, ein Minimumazeotrop bilden. Beispiele für geeignete Kohlenwasserstoffe sind Alkane, Cycloalkane, wie n-Hexan, n-Heptan und Cyclohexan, Aromaten, wie Benzol, Toluol und die Xylol-Isomeren, sog. Spezialbenzine, welche Siedegrenzen zwischen 70 und 140°C aufweisen und handelsübliche Kohlenwasserstoff-Mischungen, wie z.B. Petrolether, Petroleumbenzine oder Ligroin. Die Temperatur, bei der diese Veresterungsreaktion üblicherweise durchgeführt wird, liegt zwischen 60 und 140°C, bevorzugt zwischen 110 und 130°C. Bei niedrigeren Temperaturen ist i.a. die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering, bei höheren Temperaturen besteht die Gefahr einer vorzeitigen Polymerisation der (Meth)Acrylsäure und ggf. Gelierung des Reaktionsgemisches.

Zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation wird die Veresterung der Hydroxylgruppen des Polyols mit der ungesättigten Säure zweckmäßigerweise in Gegenwart geringer Mengen von Inhibitoren durchgeführt. Dabei handelt es sich um die üblichen, zur Verhinderung einer thermischen Polymerisation verwendeten Verbindungen, z.B. vom Typ des Hydrochinons, der Hydrochinonmonoalkylether, des 2,6-Di-t-butylphenols, der N-Nitrosoamine der Phenothiazine oder der Phosphorigsäureester. Sie werden im allgemeinen in Mengen von 0,001 bis 2,0%, vorzugsweise in Mengen von 0,005 bis 0,5%, bezogen auf die Summe von Polyol und (Meth)acrylsäure, eingesetzt.

Die Veresterungsreaktion wird bis zu einem Umsatz von mindestens 65 Mol-%, bevorzugt 65 bis 85 Mol-%

der eingesetzten Menge der OH-Gruppen der hydroxylgruppenhaltigen Komponente a fortgeführt. Danach wird der Veresterungskatalysator in geeigneter Weise neutralisiert, z.B. durch Zusatz von tertiären Aminen oder Alkalihydroxiden, bevorzugt Hydroxyalkylgruppen enthaltenden tertiären aliphatischen Aminen. Anschließend wird die Reaktionsmischung zum Entfernen der restlichen, nicht umgesetzten (Meth)Acrylsäure mit einer Epoxidverbindung umgesetzt. Die Menge an Epoxidverbindung wird dabei so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis von Carboxylgruppen aus nicht umgesetzter (Meth)Acrylsäure zu den Epoxidgruppen der Komponente c 1:1 beträgt. Ermittelt wird die hierzu erforderliche Menge der Komponente c über eine Bestimmung der Säurezahl der Reaktionsmischung der Stufe I (Veresterung (Meth)Acrylsäure mit der Komponente a).

Als Epoxidverbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise drei Epoxidgruppen pro Molekül kommen z.B. in Betracht epoxidierte Olefine, Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder Glycidylether aliphatischer oder aromatischer Polyole. Bevorzugt sind Epoxidverbindungen mit durchschnittlich zwei Epoxidgruppen/Molekül. Derartige Produkte werden im Handel in großer Zahl angeboten. Besonders bevorzugt sind Polyglycidylverbindungen von Bisphenol A-Typ und Glycidylether mehrfunktioneller Alkohole, z.B. des Butandiols, des Glycerins und des Pentaerythrits. Beispiele für derartige Polyepoxidverbindungen auf Basis Bisphenol A sind ®Epikote 812 (Epoxidwert: ca. 0,67) und ®Epikote 828 (Epoxidwert: ca. 0,53) und ®Epikote 162 (Epoxidwert: ca. 0,61) der Firma Shell.

Zur Katalyse der Carboxy/Epoxy-Reaktion werden Thioether, wie z.B. Thiodiglykol, Dimethylsulfid, Diethylsulfid und dgl., quaternäre Ammoniumsalze, tertiäre Amine, Triphenylphosphin u.ä. eingesetzt. Im Hinblick auf eine gute Lagerstabilität der auf diese Weise erhaltenen Reaktionsprodukte hat sich eine Katalysierung mit stickstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. tert. Aminen oder mit Lewis-Basen vom Typ des Thiodiglykols als besonders vorteilhaft erwiesen.

Diese Umsetzung der restlichen (Meth) Acrylsäure mit der Epoxidverbindung erfolgt im allgemeinen bei 90 bis 130°C, vorzugsweise bei 100 bis 110°C.

Sobald die Reaktionsmischung eine Säurezahl zwischen 15 und 5 mg KOH/g, bevorzugt 10 mg KOH/g aufweist, wird der als Schleppmittel eingesetzte, noch in der Reaktionsmischung befindliche Kohlenwasserstoff destillativ, ggf. unter vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Es ist zwar prinzipiell möglich, mit der Entfernung des Kohlenwasserstoffes erst bei noch niedrigeren Säurezahlen der Reaktionsmischung (z.B. < 2 mg KOH/g) zu beginnen, jedoch bedeutet dies verlängerte Reaktionszeiten und nur einen unwesentlich geringeren (Meth)Acrylsäureaustrag aus der Reaktionsmischung, so daß dies in der Praxis im allgemeinen nicht durchgeführt wird.

Das Abdestillieren des Kohlenwasserstoffes und die dabei weitergehende Umsetzung der Epoxidverbindung mit der (Meth)-Acrylsäure wird solange fortgeführt, bis die Reaktionsmischung eine Säurezahl < 2 mg KOH/g aufweist.

Bei dem Abdestillieren des Schleppmittels zu diesem Zeitpunkt findet im Gegensatz zum Abdestillieren des Schleppmittels direkt im Anschluß an die Veresterungsreaktion der (Meth)Acrylsäure mit der Komponente a keine störende Polymerisation der (Meth)Acrylsäure in der Dampfphase und dem Rückflußkühlsystem statt. Weiterhin ist der mit dem Abdestillieren des Schleppmittels verbundene (Meth)Acrylsäureaustrag sehr gering.

Schließlich sind die erhaltenen Reaktionsprodukte niedrigviskos und damit gut in Überzugszusammensetzungen verarbeitbar.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten strahlenhärtbaren Überzugsmittel enthalten neben diesen beschriebenen Polyester(meth)acrylaten im allgemeinen weitere, für den Einsatz in strahlenhärtbaren Überzugsmassen bekannte, copolymerisierbare Verbindungen, wie z.B. (Meth)Acrylsäureester, wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Octadecenyl(meth)acrylat sowie die entsprechenden Ester der Malein-, Fumar-, Tetrahydrophthal-, Croton-, Isocroton-, Vinylessig- und Itaconsäure. Bevorzugt eingesetzt werden Monomere mit mehr als 1 Doppelbindung pro Molekül, wie z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, 1,3-Butylendiacylat, 1,4-Butylendiacylat, 1,6-Hexamethylenglykoldiacrylat, 1,10-Decamethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Pentaerythritetraacylat und Pentaerythrittriacylat sowie die entsprechenden Methacrylate. Ganz besonders bevorzugt werden Trimethylolpropantriacylat, Acrylsäureester von propoxiliertem Trimethylolpropan und N-Vinylpyrrolidon.

Der Zusatz dieser monomeren, copolymerisierbaren Verbindungen (oft auch Reaktivverdünner genannt) ist aber nicht unbedingt erforderlich, da auch ohne Zusatz dieser Verbindungen das Eigenschaftsprofil der gehärteten Lackfilme nicht signifikant beeinträchtigt wird.

Die strahlenhärtbaren Überzugsmittel enthalten außerdem üblicherweise in strahlenhärtbaren Überzugsmitteln eingesetzte Photoinitiatoren, beispielsweise Benzophenone, Benzoin oder Benzoinether, ggf. zusammen mit einem Synergisten, wie z.B. Amine, Thioverbindungen mit α -ständigen C—H-Gruppen sowie Ether. Darüber hinaus können nicht mitvernetzende Lösungsmittel, wie z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Xylol oder Ester, wie z.B. Butylacetat, ggf. Extender, wie z.B. Talkum, Schwerspat, verschiedene Silikate, z.B. Aluminiumsilikate und Dolomit sowie ggf. Additive, wie z.B. Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, wie z.B. Cellulose-Derivate in üblichen Mengen enthalten sein. Die Überzugsmittel können durch Spritzen, Walzen, Fluten, Tauchen, Rakeln oder Streichen auf das Holz, den Holzwerkstoff oder das Papier aufgebracht werden. Die Hartung der Lackfilme erfolgt direkt nach dem Auftragen oder nach dem Verdunsten anwesender Lösungsmittel mittels UV- oder Elektronenstrahlen. Die Anlagen und Bedingungen für diese Härtungsmethoden sind aus der Literatur bekannt (vgl. z.B. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, Seiten 79—111) und

bedürfen keiner weiteren Beschreibung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure, bei dem

- I) a) gesättigte, ggf. Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether, die jeweils mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und ein zahlmittleres Molekulargewicht zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit
- b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein Azeotrop bildet, unter azeotroper Entfernung des anfallenden Kondensationswassers bei erhöhter Temperatur verestert werden, wobei die Menge an eingesetzter Acryl- und/oder Methacrylsäure so gewählt wird, daß das Äquivalentverhältnis OH-Gruppen zu COOH-Gruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,5, bevorzugt zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,1 liegt.
- II) danach der Veresterungskatalysator neutralisiert wird,
- III) die restliche Acryl- und/oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl des Reaktionsgemisches aus (II) äquivalenten Menge
- c) einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül

umgesetzt wird und das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- A) mit der destillativen Entfernung des als Schleppmittel eingesetzten Kohlenwasserstoffs begonnen wird, sobald die Reaktionsmischung der Stufe III eine Säurezahl zwischen 15 und 5 mg KOH/g, bevorzugt 10 mg KOH/g, aufweist und
- B) die Umsetzung der restlichen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit der Epoxidverbindung solange fortgeführt wird, bis die Säurezahl der Reaktionsmischung < 2 mg KOH/g ist.

Zur näheren Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf die Seiten 7 bis 13 dieser Beschreibung verwiesen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyester(meth)acrylate in strahlenhärtbaren Überzugsmassen, insbesondere die Verwendung in strahlenhärtbaren Überzugsmassen für die Beschichtung von Holz, Holzwerkstoffen und Papier.

Zur Beschreibung der übrigen Bestandteile dieser Überzugsmittel wird auf die Seiten 13 bis 15 dieser Beschreibung verwiesen.

Die Überzugsmittel können nach allen bekannten Verfahren, wie Spritzen, Walzen, Fluten, Tauchen, Rakeln oder Streichen auf das Substrat aufgebracht werden. Die Härtung der Lackfilme erfolgt direkt nach der Applikation oder nach dem Verdunsten anwesender Lösungsmittel mittels UV- oder Elektronenstrahlen.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

Herstellung eines Polyesterpolyols

685 Teile Ethylenglykol, 1660 Teile Triethylenglykol, 1270 Teile Trimethylolpropan, 1840 Teile Adipinsäure, 1860 Teile Phthalsäureanhydrid und 5 Teile Dibutylzinnoxid werden in einem temperierbaren, mit Rührer, Thermometer und Füllkörperkolonne ausgestatteten Reaktor eingewogen und langsam auf 160°C aufgeheizt. Das anfallende Reaktionswasser wird ausgekreist. Die Temperatur wird innerhalb von 4 h auf 220°C gesteigert und die Kondensationsreaktion bei dieser Temperatur fortgeführt, bis eine Säurezahl < 5 mg KOH/g erreicht ist. Das so hergestellte Polyesterpolyol weist eine Säurezahl von 4 mg KOH/g, eine OH-Zahl von 193 mg KOH/g und ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von 965 auf. Die Viskosität einer 70%igen Lösung dieses Polyesterpolyols in Toluol beträgt bei 23°C 4 bis 5 dPas.

Beispiel 1

709 Teile einer 70%igen Lösung des oben hergestellten Polyesterpolyols in Toluol und 123 Teile Acrylsäure werden zusammen mit 1,7 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 1,7 Teilen Hydrochinon in einem heizbaren, mit Rührer, Thermometer und Bründenrohr versehenen und mit einem Stickstoff/Luft-Gemisch durchspülten Reaktor unter azeotroper Entfernung des anfallenden Reaktionswassers solange auf 120°C erhitzt, bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches 35 mg KOH/g beträgt (ca. 8 h). Dann wird auf 110° abgekühlt, der Veresterungskatalysator durch Zugabe von 0,8 Teilen Dimethylethanolamin neutralisiert und 94 Teile eines Epoxidharzes auf Basis Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 180–190 (z.B. Epikote 828® der Firma Shell Chemie) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird nun unter Rückfluß solange bei 110°C gehalten (ca. 13 h), bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches 10 mg KOH/g beträgt. Nun wird bei 110°C das Toluol unter Vakuum abdestilliert und das Reaktionsgemisch anschließend noch solange bei 110°C gehalten, bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches < 2 mg KOH/g beträgt (ca. 10 h). Das so erhaltene Reaktionsprodukt weist eine Säurezahl von 1,4 mg KOH/g, einen Festkörpergehalt von 97,6% (1 h bei 130°C), eine Viskosität (70%ig in Butylacetat) von 4,0 dPas bei 23°C auf. Bezogen auf die Summe an eingesetztem Epoxidharz liegen 10 Mol-% in Form eines Epoxid-Acrylsäure-Monoadduktes, < 1 Mol-% nicht umgesetztes Epoxid und die restliche Menge als Epoxid-Acrylsäure-Diaddukt vor.

Es wurde der Acrylsäureverlust über eine Bestimmung der Säurezahl des ausgekreisten Reaktionswassers und des Schleppmittels in den einzelnen Verfahrensstufen untersucht. Bezogen auf die eingesetzte Acrylsäuremenge

ergab sich ein Acrylsäureverlust von 7,4 Gew.-% während der azeotropen Veresterung und von 0,9 Gew.-% während der Destillation.

Vergleichsbeispiel 1

Analog Beispiel 1 werden 709 Teile einer 70-%igen Lösung des oben beschriebenen Polyesterpolyols in Toluol und 123 Teile Acrylsäure zusammen mit 1,7 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 1,7 Teilen Hydrochinon unter azeotroper Entfernung des anfallenden Reaktionswassers solange bei 120°C verestert, bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches 35 mg KOH/g beträgt. Dann wird auf 110°C abgekühlt, der Veresterungskatalysator durch Zugabe von 0,8 Teilen Dimethylethanolamin neutralisiert und 94 Teilen des in Beispiel 1 eingesetzten Epoxidharzes (EEW = 180–190) zugesetzt.

Im Gegensatz zu Beispiel 1 wird aber nun unmittelbar nach Zugabe des Epoxidharzes das Schleppmittel im Vakuum bei 110°C innerhalb von 5,5 h abdestilliert. Danach wurde dann das Reaktionsgemisch weitere 10 h bei 110°C gehalten, bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches < 2 mg KOH/g beträgt.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt weist eine Säurezahl von 2 mg KOH/g, einen Festkörpergehalt von 98% (1 h, 130°C) und eine Viskosität (70%ig in Butylacetat) von 4,2 dPas bei 23°C auf.

Der Acrylsäureverlust, bezogen auf eingesetzte Acrylsäuremenge, beträgt 7,3 Gew.-% während der azeotropen Veresterung und 4,2 Gew.-% während der Destillation.

Vergleichsbeispiel 2

Analog Beispiel 1 werden 709 Teile einer 70-%igen Lösung des oben beschriebenen Polyesterpolyols in Toluol und 123 Teile Acrylsäure zusammen mit 1,7 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 1,7 Teilen Hydrochinon unter azeotroper Entfernung des anfallenden Reaktionswassers solange bei 120°C verestert, bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches 35 mg KOH/g beträgt. Anschließend wird bei 120°C das Schleppmittel abdestilliert, bis die Säurezahl < 10 mg KOH/g und die Reinheit > 95% beträgt.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt weist eine Säurezahl von 8,1 mg KOH/g, einen Festkörpergehalt von 95,7% (1 h, 130°C) und eine Viskosität (70%ig in Butylacetat) von 4,9 dPas bei 23°C auf.

Der auf die eingesetzte Acrylsäuremenge bezogene Acrylsäureverlust beträgt 7,2 Gew.-% während der azeotropen Veresterung und 14,9 Gew.-% während der Destillation.

Vergleichsbeispiel 3

1075 Teile des Epoxidharzes aus Beispiel 1 (EEW zwischen 180 und 190) und 376 Teile Acrylsäure werden zusammen mit 0,7 Teilen Chromoctoat AMC-II®, einem handelsüblichen Katalysator auf Basis Chrom (III)octoat der Firma Cordova Chemicals und 0,3 Teilen Hydrochinon in einem heizbaren, mit Rührer, Thermometer und Brüdenrohr versehenen Reaktor solange auf 115°C erhitzt, bis die SZ < 2 mg KOH/g ist (ca. 6 h). Das so erhaltene Produkt wird in Butylacetat angelöst. Das so erhaltene Produkt weist eine Säurezahl von 1,8 mg KOH/g, einen Festkörper von 80,0% (1 h, 130°C) und eine Viskosität (70%ig in Butylacetat) von 2,3 dPas bei 23°C auf.

Lackformulierungen

Es werden Beschichtungsmassen aus den Polyesteracrylaten des Beispiels 1 und der Vergleichsbeispiele 1, 2 und 3 formuliert

	Beispiel-Nr.						
	A	B	C	D	E	F	G
Polyesteracrylat Beispiel 1	47,0	—	—	—	75,0	—	—
Vergleichsbeispiel 1	—	47,0	—	—	—	—	—
Vergleichsbeispiel 2	—	—	47,0	—	—	75,0	—
Vergleichsbeispiel 3	—	—	—	58,75	—	—	75,0
Monomer (TMPTA)	10,0	10,0	10,0	10,0	—	—	—
Momomer (NVP)	5,0	5,0	5,0	5,0	—	—	—
Photoinitiator	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Butylacetat	10,0	10,0	10,0	—	22,0	22,0	22,0
Xylol	10,0	10,0	10,0	8,25	—	—	—

TMPTA = Trimethylolpropantriacrylat

NVP = N-Vinylpyrrolidon

Photoinitiator = 1-Hydroxycyclohexylacetophanon

Prüfung der Lackeigenschaften

Die Beispiele A, B, C und D werden auf mit Polyvinylalkohol- und Polyacrylat-Dispersionen grundierten und

gebeizten Mahagonibrettern aufgewalzt (ca. 30 g/m²). Die beschichteten Bretter werden nach 1 min. Abdunstzeit in einem Abstand von 20 cm an einer Quecksilbermitteldrucklampe mit einer Leistung von 80 W/cm mit einer Geschwindigkeit von 5 m/s unter Luftzutritt bestrahlt.

Alle Beispiele ergaben Beschichtungen mit gutem Füllvermögen, guter Schleifbarkeit, geringer Polierempfindlichkeit und Porenvergrauung.

Die Haftung auf dem Holz wurde geprüft, indem ein Tesafilm-Streifen auf den Lackfilm gepreßt und nach 4 Tagen abgerissen wurde. Die Fläche des dabei vom Träger entfernten Lackfilms wurde ermittelt und das Ergebnis benotet (0: 100%, 1:90%, ... 5:> 20% unbeschädigte Lackoberfläche). Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils 4 Prüfungen mit 3 Brettern.

	Beispiel-Nr.			
	A	B	C	D
Ergebnis d. Haftungsprüfung	0—1	0—1	4—5	0

Die Beispiele E, F und G wurden auf Glasplatten aufgezogen (Naßfilmstärke 40 µm) und analog zu den Beispielen A bis D unter den dort angegebenen Bedingungen mittels UV-Strahlung gehärtet. Nach 20stündiger Lagerung bei Raumtemperatur wurden die Pendelhärte nach König (DIN-Norm 53 157) und die Bleistifthärte der erhaltenen Lackfilme bestimmt.

	Beispiel-Nr.		
	E	F	G
Pendelhärte (s)	30	38	195
Bleistifthärte	B—	B	HB

Die Beispiele zeigen, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtungen eine sehr gute Haftung auf dem Untergrund (Holz) aufweisen und daß sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen gehärteten Lackfilme gleichzeitig durch eine hohe Elastizität auszeichnen.

So führen zwar strahlenhärtbare Holzlacke auf Basis von Epoxiacrylaten (Vergleichsbeispiel 3) zu Filmen mit ebenfalls guter Haftung, jedoch sind die erhaltenen Filme sehr spröde, so daß sie praktisch nur in einem sehr stark begrenzten Umfang einsetzbar sind.

Andererseits führen strahlenhärtbare Holzlacke auf Basis von Polyesteracrylaten, die keine Epoxyacrylate enthalten (Vergleichsbeispiel 2) zu Filmen mit außerordentlich schlechter Haftung auf dem Holzuntergrund. Es ist daher überraschend, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen gehärteten Lackfilme gleichzeitig sowohl eine sehr gute Haftung als auch eine hohe Elastizität auszeichnen. Weiterhin zeigen die Beispiele, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Polyester(meth)acrylate der Acrylsäureverlust während des Abdestillierens des Schleppmittels deutlich verringert ist im Vergleich mit Verfahren, bei denen das Schleppmittel direkt nach Zugabe des Epoxidharzes (Vergleichsbeispiel 1) oder direkt im Anschluß an die Veresterungsreaktion (Polyester plus Acrylsäure) erfolgt (Vergleichsbeispiel 2).

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Holz, Holzwerkstoffen und Papier, bei dem

- A) eine strahlenhärtbare Überzugsmasse, die als filmbildende Komponente Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate sowie ggf. copolymerisierbare Verbindungen, Photoinitiatoren, ggf. zusammen mit einem Synergisten, ggf. Lösemittel sowie ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, aufgebracht wird und
- B) die Überzugsmasse mittels UV- oder Elektronenstrahlen gehärtet wird,

dadurch gekennzeichnet, daß die als filmbildende Komponente eingesetzten Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate herstellbar sind, indem

- I) a) gesättigte, ggf. Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether, die jeweils mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit
- b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein Azeotrop bildet, unter azeotroper Entfernung des anfallenden Kondensationswasser bei erhöhter Temperatur verestert worden sind, wobei die Mengen an eingesetzter Acryl- und/oder Methacrylsäure so gewählt wird, daß das Äquivalentverhältnis OH-Gruppen zu COOH-Gruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,5, bevorzugt zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,1, liegt
- II) danach der Veresterungskatalysator neutralisiert worden ist,
- III) die restliche Acryl- und/oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl des Reaktionsgemisches aus (II) äquivalenten Menge
- c) einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül

- bis zu einer Säurezahl < 2 mg KOH/g der Reaktionsmischung umgesetzt worden ist und
 IV) mit der destillativen Entfernung des als Schleppmittel eingesetzten Kohlenwasserstoffs begonnen wurde, sobald die Reaktionsmischung der Stufe III eine Säurezahl zwischen 15 und 5 mg KOH/g, bevorzugt 10 mg KOH/g, aufwies.
2. Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure, bei dem 5
- I) a) gesättigte, ggf. Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether, die jeweils mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit
 - b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein Azeotrop bildet, unter azeotroper Entfernung des anfallenden Kondensationswassers bei erhöhter Temperatur verestert worden sind, wobei die Menge an eingesetzter Acryl- und/oder Methacrylsäure so gewählt wird, daß das Äquivalentverhältnis OH-Gruppen zu COOH-Gruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,5, bevorzugt zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,1, liegt 10
 - II) danach der Veresterungskatalysator neutralisiert worden ist, 15
 - III) die restliche Acryl- und/oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl des Reaktionsgemisches aus (II) äquivalenten Menge
 - c) einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül
- umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß
- A) mit der destillativen Entfernung des als Schleppmittel eingesetzten Kohlenwasserstoffs begonnen wurde, sobald die Reaktionsmischung der Stufe III eine Säurezahl zwischen 15 und 5 mg KOH/g, bevorzugt 10 mg KOH/g, aufweist und 20
 - B) die Umsetzung der restlichen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit der Epoxidverbindung solange fortgeführt wird, bis die Säurezahl der Reaktionsmischung < 2 mg KOH/g ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterungsreaktion der (Meth)-Acrylsäure mit der hydroxylgruppenhaltigen Komponente a bei Temperaturen zwischen 110 und 130°C durchgeführt wird. 25
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether solche verwendet, die eine OH-Funktionalität zwischen 2 und 3,5 aufweisen. 30
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an eingesetzter Acrylsäure und/oder Methacrylsäure so gewählt wird, daß das Äquivalentverhältnis OH-Gruppen zu COOH-Gruppen 1,0 : 1,0 beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterungsreaktion I bis zu einem Umsatz von 65 bis 85 Mol-% der eingesetzten Menge der OH-Gruppen der hydroxylgruppenhaltigen Komponente a fortgeführt wird. 35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Neutralisation des Veresterungskatalysators Hydroxyalkylgruppen enthaltende tertiäre aliphatische Amine verwendet werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente c Epoxidverbindungen auf Basis Bisphenol A eingesetzt werden. 40
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente c Diglycidylether multifunktionaler Alkohole eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt der restlichen Acrylsäure oder Methacrylsäure mit der Epoxidverbindung in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-% der Gesamtmenge des Veresterungsproduktgemisches erhalten wird. 45
11. Verwendung der nach einem der Verfahren gemäß Anspruch 2 bis 10 hergestellten Produkte in strahlungshärtbaren Überzugsmassen.
12. Verwendung der nach einem der Verfahren gemäß Anspruch 2 bis 10 hergestellten Produkte in strahlungshärtbaren Überzugsmassen für die Beschichtung von Holz, Holzwerkstoffen und Papier. 50

55

60

65

– Leerseite –